RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 maggio 1919.

F. D'Ovidio, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Meccanica. — *Sull'equivalenza fra le equazioni differenziali di Hess-Schiff e quelle di Euler-Poisson nella teoria dei giroscopi asimmetrici pesanti.* Nota II di Orazio Lazzarino, presentata dal Corrispondente R. Marcolongo.

4. Ricerche preliminari. — Prima di entrare nella ricerca dei criterî di equivalenza fra le equazioni differenziali ridotte e quelle di Euler-Poisson, è opportuno stabilire alcune interessanti premesse.

« *Se il giroscopio pesante è simmetrico, non è possibile determi-* « *nare mediante le* (III) *il vettore* Ω, *anche supposte note le grandezze* S, T, U ».

Infatti, nel § 2 si è dimostrato che, per poter dedurre Ω dalla (5_a), che è una conseguenza delle (III), è necessario che sia soddisfatta la condizione (6); ora dimostro che, quando il giroscopio è simmetrico, non è possibile che la (6) sia soddisfatta. Invero, se Os è, ad es., l'asse di simmetria del giroscopio, il vettore $\mathbf{g}$ sarà parallelo ad Os; d'altra parte, l'omografia α d'inerzia ha in questo caso la forma [1]

$$\alpha = A + aH(s, s) = A + aH(g, g)$$

[1] Cfr. O. Lazzarino, *Sulla rotazione di un corpo di rivoluzione nel quale sussistono dei moti interni variabili* [Rend. della R. Accad. dei Lincei, 2° sem. 1917].

dove A, α sono quantità reali; quindi, con m numero reale, si può scrivere

$$\alpha\Omega = A\Omega + \alpha \cdot \mathbf{g} \times \Omega \cdot \mathbf{g} = A\Omega + m\mathbf{g}$$

e perciò si può concludere che, risultando il vettore $\alpha\Omega$ complanare con $\mathbf{g}$ e con Ω, sarà $\mathbf{g} \times \Omega \wedge \alpha\Omega = 0$ e quindi la (6) non può essere soddisfatta, c. d. d.

Esaminando ora la (V), si vede subito che, perchè il vettore k risulti finito e determinato, è necessario che sia diverso da zero il suo coefficiente, il che importa, essendo $2U\mathbf{g}^2 - S^2 = (\mathbf{g} \wedge \alpha\Omega)^2$, che deve sussistere la condizione

$$\mathbf{g} \wedge \alpha\Omega \neq 0. \tag{7}$$

Questa condizione non è evidentemente verificata solo nei seguenti tre casi:

$$\mathbf{g} = 0 \quad ; \quad \alpha\Omega = 0 \quad , \quad \alpha\Omega = m\mathbf{g} \quad (m = \text{numero reale}). \tag{8}$$

Tenendo presente che $\mathbf{g} = G - O$, si vede che nel 1° caso, coincidendo il baricentro del giroscopio col punto fisso, si hanno *i moti alla Poinsot*. Nel 2° caso, invece, dalla (I) si ha $(G - O) = m\mathbf{k}$, con m numero reale, il che significa che « il *baricentro G del sistema trovasi sulla verticale per il punto fisso* »; inoltre, essendo $\Omega \times \alpha\Omega = 2T = 0$, risulta *nulla* la energia cinetica e quindi il *giroscopio deve essere in riposo*. Nel 3° caso, infine, il vettore $\alpha\Omega$ dell'impulso, dovendosi mantenere parallelo al vettore $G - O$, avrà *direzione fissa nel corpo*; inoltre, risultando per la (IV_c) $U' = 0$ e quindi $2U = (\alpha\Omega)^2 =$ costante, il *vettore dell'impulso avrà pure costante la grandezza*. Questo terzo caso è particolarmente interessante e sarà dettagliatamente studiato in una prossima Nota. Intanto, osservando ancora che nei casi in cui non è soddisfatta la condizione (7) non può essere soddisfatta neppure la (6), si conclude che « *i giroscopi simmetrici, in generale, ed i giroscopi asimmetrici, nei casi particolari ora indicati, si sottraggono all'indagine fatta per mezzo delle equazioni differenziali ridotte* ».

Si può ancora dimostrare che « *se due qualunque degli invarianti S, T, U sono costanti, cioè indipendenti dal tempo, sarà necessariamente costante anche il rimanente* ». Infatti, se due qualunque degli invarianti S, T, U sono costanti, saranno nulle le corrispondenti derivate rispetto al tempo e dalle (IV) risulta immediatamente che, per qualunque combinazione, il vettore $\mathbf{g}$ è sempre complanare con i vettori $\Omega, \alpha\Omega, \mathbf{k}$. Da ciò segue che dovrà essere necessariamente nulla la rimanente derivata e quindi costante l invariante corrispondente, c. d. d.

Dimostro infine che « *se tutti e tre gl'invarianti S, T, U sono costanti, il moto del giroscopio si ridurrà ad una rotazione permanente* ». Basta osservare che, per le fatte ipotesi, l'energia cinetica e il modulo del

vettore impulso sono *costanti*, cioè indipendenti dal tempo, e che, come è facile vedere, l'asse istantaneo di rotazione appartiene costantemente al cono di Staude (cono degli assi permanenti di rotazione).

Si ha infatti che dall'ipotesi $S = \text{cost}$ segue l'equazione

$$S' = g \wedge \alpha\Omega \times \Omega = 0 \tag{9}$$

e questa rappresenta precisamente il *cono di Staude*, cioè un cono quadratico di cui ogni generatrice è un asse permanente di rotazione. Ciò risulta chiaro osservando che dalla (I'), quando il vettore Ω è costante, si ha

$$\Omega \wedge \alpha\Omega = k \wedge g$$

e questa equazione, moltiplicata scalarmente per g, dà precisamente la (9).

5. Ricerca dei criterii di equivalenza fra le equazioni di Hess-Schiff e quelle di Euler-Poisson. — Per poter applicare con sicurezza le equazioni di Hess-Schiff, in luogo di quelle di Euler-Poisson, è evidentemente necessario stabilire se e quando i detti due sistemi di equazioni differenziali siano tra loro equivalenti. Poichè nel paragrafo precedente si è dimostrata l'esistenza di casi che sfuggono all'indagine fatta per mezzo delle equazioni di Hess-Schiff, è chiaro che, pur essendo queste equazioni una conseguenza di quelle di Euler Poisson, non si può ammettere *a priori* che sussista sempre la reciproca, come fu da qualche A. erroneamente ammesso.

Per stabilire quindi, nel modo più generale, i criterî di equivalenza fra i due detti sistemi, occorre esaminare se e quando sia possibile dedurre, come conseguenza delle equazioni di Hess-Schiff, quelle di Euler-Poisson. Quando, e solo quando, tale possibilità sussiste, queste ultime equazioni saranno soddisfatte da tutti i valori dei vettori Ω e k ottenuti mediante la integrazione delle equazioni differenziali ridotte e si può esser sicuri di ottenere effettivamente i moti del giroscopio considerato.

Posto, per comodità di scrittura,

$$\alpha\Omega' + \Omega \wedge \alpha\Omega + g \wedge k = a \tag{10}$$

si dimostra anzitutto che dalle (V) e (VI) è possibile dedurre il sistema di equazioni

$$g \times a = 0 \quad ; \quad \alpha\Omega \times a = 0 \quad ; \quad \Omega \times a = 0. \tag{11}$$

Infatti, per ottenere la 1ª delle (11), si osserva che, per la (IV_a), la (VI_a) può scriversi

$$S' = g \times \alpha\Omega' = g \times \alpha\Omega \wedge \Omega$$

e da qui, tenendo poi conto della (10), si ottiene

$$g \times (\alpha\Omega' + \Omega \wedge \alpha\Omega) = g \times a = 0.$$

Per dedurre la 2ª delle (11), si moltiplica scalarmente la (V) per il vettore $\mathbf{g} \wedge \alpha\boldsymbol{\Omega}$ e si ottiene, tenendo presente che è $2U\mathbf{g}^2 - S^2 = (\mathbf{g} \wedge \alpha\boldsymbol{\Omega})^2$, la relazione

$$\mathbf{k} \times \mathbf{g} \wedge \alpha\boldsymbol{\Omega} = U'.$$

Osservando ora che, per la (IV_c), è anche

$$\mathbf{k} \times \mathbf{g} \wedge \alpha\boldsymbol{\Omega} = \alpha\boldsymbol{\Omega} \times \alpha\boldsymbol{\Omega}'$$

si ricava, tenendo anche conto della (10),

$$\alpha\boldsymbol{\Omega} \times [\alpha\boldsymbol{\Omega}' + \mathbf{g} \wedge \mathbf{k}] = \alpha\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{a} = 0.$$

Per ottenere, infine, la 3ª delle (11), si moltiplica la (V) scalarmente per $\mathbf{g} \wedge \boldsymbol{\Omega}$ e si ha

$$(\mathbf{g} \wedge \alpha\boldsymbol{\Omega})^2 . \mathbf{k} \times \mathbf{g} \wedge \boldsymbol{\Omega} =$$

$$= [-(h - T)S + k\mathbf{g}^2] . \alpha\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{g} \wedge \boldsymbol{\Omega} + (\mathbf{g} \wedge \alpha\boldsymbol{\Omega}) \times (\mathbf{g} \wedge \boldsymbol{\Omega}) . U'$$

e da qui, sviluppando l'ultimo termine e tenendo conto della (VI_a) e delle (III), si ricava

$$(\mathbf{g} \wedge \alpha\boldsymbol{\Omega})^2 . \mathbf{k} \times \mathbf{g} \wedge \boldsymbol{\Omega} = [(h - T)S - k\mathbf{g}^2] S' + [2T\mathbf{g}^2 - S . \mathbf{g} \times \boldsymbol{\Omega}] U'.$$

Ora, per la (VI_b), il 2° membro di questa equazione è uguale a $(\mathbf{g} \wedge \alpha\boldsymbol{\Omega})^2 T'$, quindi, tenendo anche conto della (IV_b), si ottiene

$$\mathbf{k} \times \mathbf{g} \wedge \boldsymbol{\Omega} = T' = \boldsymbol{\Omega} \times \alpha\boldsymbol{\Omega}'$$

e da qui, tenendo poi conto anche della (10), si ha

$$\boldsymbol{\Omega} \times (\alpha\boldsymbol{\Omega}' + \mathbf{g} \wedge \mathbf{k}) = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{a} = 0.$$

Dopo aver dimostrato così che il sistema (11) è una conseguenza delle equazioni differenziali ridotte, si osserva che le (11) sono evidentemente verificate se è

$$\mathbf{a} = \alpha\boldsymbol{\Omega}' + \boldsymbol{\Omega} \wedge \alpha\boldsymbol{\Omega} + \mathbf{g} \wedge \mathbf{k} = 0, \tag{12}$$

mentre, per $\mathbf{a} \neq 0$, esprimono che i vettori $\mathbf{g}$, $\alpha\boldsymbol{\Omega}$, $\boldsymbol{\Omega}$ sono normali al vettore $\mathbf{a}$ e quindi tra loro complanari; perciò deve essere, per $\mathbf{a} \neq 0$,

$$S' = \mathbf{g} \times \alpha\boldsymbol{\Omega} \wedge \boldsymbol{\Omega} = 0. \tag{13}$$

Poichè in nessun altro caso le (11) possono essere soddisfatte e poichè la (12) esprime che sussistono le equazioni di Euler, mentre la (13) importa che deve essere $S = \mathbf{g} \times \alpha\boldsymbol{\Omega} =$ costante, si conclude che « *per poter dedurre, come conseguenza, dalle equazioni differenziali ridotte quelle di Euler, basta che l'invariante principale* S *sia funzione del tempo* ».

Con un procedimento analogo si può esaminare se e quando l'equazione (II) possa dedursi, come conseguenza, dalle (V) e (VI). Si consideri il sistema

$$(14) \qquad \mathbf{k} \times \mathbf{k}' = 0 \quad ; \quad \mathbf{g} \times \mathbf{k}' = 0 \quad ; \quad \alpha \Omega \times \mathbf{k}' + \mathbf{a} \times \mathbf{k} = 0$$

dove $\mathbf{a}$ è il vettore definito dalla (10); si dimostra che le (14) possono dedursi, come conseguenza, dalle (V) e (VI).

Infatti, per ricavare la 1ª delle (14) si moltiplica la (V) scalarmente per $\mathbf{k}$ e, tenendo conto delle (2), (3) e (IV_c), si ottiene

$$(2U g^2 - S^2)\, k^2 = 2U (h - T)^2 - 2 k S (h - T) + k^2 g^2 + U'^2$$

e da qui, tenendo conto dell'espressione (VI_c) di U', si deduce che deve essere $\mathbf{k} \times \mathbf{k} = 1$ da cui, derivando rispetto al tempo, si ha $\mathbf{k} \times \mathbf{k}' = 0$ c. d. d.

Per dedurre poi la 2ª delle (14), si moltiplica scalarmente la (V) per $\mathbf{g}$ e, tenendo presenti le (III), si ottiene subito

$$\mathbf{k} \times \mathbf{g} = h - T,$$

si ha cioè l'integrale delle forze vive, dal quale, derivando, si ricava

$$\mathbf{k}' \times \mathbf{g} + \mathbf{k} \times \Omega \wedge \mathbf{g} = - T'.$$

Osservando che, per la (IV_b), è $\mathbf{g} \times \mathbf{k} \wedge \Omega = - T'$, si deduce che deve essere

$$\mathbf{k}' \times \mathbf{g} = 0.$$

Finalmente, per ricavare la 3ª delle (14), si osserva che può scriversi

$$\alpha \Omega \times \mathbf{k}' + \mathbf{a} \times \mathbf{k} = \alpha \Omega \times \mathbf{k}' + (\alpha \Omega)' \times \mathbf{k} = (\alpha \Omega \times \mathbf{k})';$$

ma dalla (V), moltiplicata scalarmente per $\alpha \Omega$, si ha

$$\alpha \Omega \times \mathbf{k} = k$$

dove k è la costante dell'integrale delle aree, quindi si conclude che deve essere

$$\alpha \Omega \times \mathbf{k}' + \mathbf{a} \times \mathbf{k} = 0 \qquad \text{c. d. d.}$$

Supponendo ora che l'invariante S sia funzione del tempo, risulta $\mathbf{a} = 0$ e quindi la precedente equazione si riduce ad $\alpha \Omega \times \mathbf{k}' = 0$ e le (14) si scrivono

$$(14') \qquad \mathbf{k} \times \mathbf{k}' = 0 \quad ; \quad \mathbf{g} \times \mathbf{k}' = 0 \quad ; \quad \alpha \Omega \times \mathbf{k}' = 0.$$

Queste equazioni sono evidentemente soddisfatte se è

$$(II) \qquad \mathbf{k}' = 0$$

mentre, per $k' \neq 0$. esprimono che i vettori $\mathbf{k}, g, \alpha\Omega$ devono essere complanari, cioè

$$U' = \mathbf{k} \times g \wedge \alpha\Omega = 0. \tag{15}$$

Osservando che in nessun altro caso le (14') possono essere soddisfatte e che la (15) importa che deve essere $2U = (\alpha\Omega)^2 =$ costante, si conclude che « *quando non sono costanti nè l'invariante S, nè l'invariante U, allora* « *le equazioni di Euler-Poisson sono una conseguenza delle equazioni di* « *Hess-Schiff* ». Da ciò segue che « *per l'equivalenza fra i sistemi di* « *Hess-Schiff e di Euler-Poisson basta che gl'invarianti principali S e U* « *siano funzioni del tempo* ».

Se, invece, entrambi i detti invarianti non dipendono dal tempo, la equivalenza non sussiste e, secondo quanto è stato dimostrato nel paragrafo precedente, sarà indipendente dal tempo anche T e il giroscopio eseguirà delle *rotazioni permanenti.*

Se poi è costante uno soltanto degli invarianti S e U, allora si hanno due casi eccezionali che saranno esaminati in una Nota prossima. Pertanto risulta chiaro che la presente ricerca, condotta con metodo rapido e semplice, oltre a stabilire nel modo più generale i *criterî di equivalenza* fra i detti sistemi di equazioni differenziali, dimostra *l'esistenza dei due casi eccezionali* $S = costante$, $U = costante$.

L'aver ammessa come intuitiva tale equivalenza condusse Hess [1], nel caso $U = cost.$, a risultati erronei, riconosciuti tali dallo stesso Hess [2], il quale volle trovarne la spiegazione nel fatto che, mentre $U = cost.$ è una soluzione singolare delle equazioni di Hess-Schiff, la forma delle equazioni di Euler-Poisson non ammette soluzioni singolari.

La superiorità del metodo dell'equivalenza su quello delle soluzioni singolari, impostato dall'Hess, risulta senz'altro dal fatto che, mentre il primo permette di dimostrare con estrema semplicità la *non identità* dei due sistemi di equazioni differenziali e l'*esistenza* dei due casi eccezionali, il secondo, invece, mediante calcoli enormemente più complicati, conduce a tutta una serie di possibilità che poi, in ultima analisi, si riducono ai due casi qui trovati.

[1] Ved. loc. cit., nota [1].

[2] Hess, *Ueber die Eulerschen Bewegungsgleichungen und ihre singulären Lösungen* [Programm des Lyceums zu Bamberg (a. 1889)]. — *Ueber die Eulerschen Bewegungsgleichungen und über eine neue partikuläre Lösung des Problems der Bewegung eines starren Körpers um einen festen Punkt* [Mathem. Annalen, Bd. 37, pp. 153-181, a. 1890].

Matematica. — *Trasformazioni birazionali periodiche di una varietà abeliana in se stessa.* Nota della dott. CONCETTA RACITI, presentata dal Socio G. CASTELNUOVO.

È noto che sopra una curva ellittica le trasformazioni birazionali periodiche che non siano di 2ª specie si distribuiscono in schiere *continue* ∞^1 (il numero di queste schiere essendo 5 se la curva è equianarmonica, 3 se la curva è armonica e 1 in tutti gli altri casi).

Qui stabiliamo un teorema riguardante le trasformazioni birazionali periodiche di una varietà abeliana qualunque di cui quello ora ricordato non è che un caso particolare.

1. Consideriamo una varietà abeliana V_p della dimensione p, appartenente alla matrice riemanniana

$$\omega \equiv \| \omega_{j,r} \| \qquad (j = 1, \dots p \; ; \; r = 1, \dots, 2p),$$

e quindi rappresentabile parametricamente mediante funzioni abeliane di p variabili indipendenti $u_1, u_2, \dots, u_p$ appartenenti alla matrice stessa.

Per definizione, la rappresentazione sarà tale che per essa a un punto di V_p risponderà, a meno di periodi, un solo gruppo di valori dei parametri u_j.

Supponiamo ora che V_p possegga una trasformazione birazionale in se stessa, che sia periodica, e indichiamo questa trasformazione con T.

Se per T al punto $(u_1, u_2, \dots, u_p)$ di V_p risponde il punto $(u'_1, u'_2, \dots, u'_p)$ si ha

$$u'_j = \sum_{k}^{1 \dots p} \lambda_{j,k} u_k + c_j \qquad (j = 1, \dots p) \tag{1}$$

dove le $\lambda_{j,k}$ e le c_j sono costanti opportune.

Come è noto (1), se nelle (1) si imagina di tener ferme le $\lambda_{j,k}$ ma di far variare le costanti c_j, si ottiene su V_p, in corrispondenza agli infiniti sistemi di valori che possono essere attribuiti alle c_j, una schiera continua ∞^p di trasformazioni birazionali, cui appartiene T, *legate* tutte a una stessa sostituzione riemanniana modulare (della matrice ω, o) di V_p.

(1) Vedi G. Scorza, *Intorno alla teoria generale delle matrici di Riemann* ecc. [Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, t. XLI (1916), pp. 263-380, Parte II, n. 2].

Entro questo sistema diciamo γ la trasformazione rappresentata dalle equazioni

$$(2) \qquad u_j' = \sum_{k}^{1\ldots p} \lambda_{j,k}\, u_k \qquad (j = 1 \ldots p)$$

che ha un punto unito nel punto

$$u_1 = u_2 = \cdots = u_p = 0\,;$$

e per comodità di scrittura indichiamo con $T(u_j)$ o $\gamma(u_j)$ il valore di u'_j dato dalla (1) o dalla (2), riguardando in queste notazioni T e γ come dei simboli operativi.

Allora è chiaro che qualunque sia l'intero positivo m si ha:

$$(3) \qquad T^m(u_j) = \gamma^m(u_j) + \gamma^{m-1}(c_j) + \gamma^{m-2}(c_j) + \cdots + \gamma(c_j) + c_j \qquad (j = 1 \ldots p).$$

2. Adesso indichiamo con n il periodo di T.

Allora T^n sarà l'identità e quindi, indicando con $(\Omega_1, \Omega_2, \ldots, \Omega_p)$ un conveniente sistema di periodi simultanei delle variabili $u_1, u_2, \ldots, u_p$ dovrà essere

$$T^n(u_j) = u_j + \Omega_j$$

ossia per la (3) sarà:

$$(4) \qquad \gamma^n(u_j) = u_j + \Omega_j - \gamma^{n-1}(c_j) - \gamma^{n-2}(c_j) - \cdots - \gamma(c_j) - c_j \qquad (j = 1 \ldots p).$$

Le (4) mostrano che la trasformazione γ^n è una trasformazione di V_p in sè di 2^a specie (1).

D'altro canto γ^n ha un punto unito nel punto $u_1 = u_2 = \cdots = u_p = 0$; dunque γ^n è identica e *la trasformazione γ è periodica, avendo per periodo n o un divisore di n.*

3. Indichiamo con n' il periodo di γ; allora è periodica ed ha il periodo n' anche la sostituzione riemanniana di V_p collegata a γ (2); e quindi le radici dell'equazione caratteristica di questa sostituzione sono tutte radici n'^{esime} dell'unità.

Lo stesso si ha allora per le radici dell'equazione caratteristica della sostituzione lineare (2) rappresentante γ.

Se queste radici si indicano con $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_p$ si può supporre, premettendo, ove occorra, una sostituzione lineare sulle variabili $u_1\, u_2 \ldots u_p$, che le equazioni (2) della trasformazione γ abbiano la forma semplice

$$(5) \qquad u'_j = \varepsilon_j\, u_j \qquad (j = 1 \ldots p).$$

Qui ognuna delle ε_j è una radice n'^{esima} dell'unità; ma non è detto che esse siano tutte distinte o che esse siano radici primitive n'^{esime} dell'unità.

(1) Vedi Scorza, loc. cit., Parte II, n. 3.

(2) Id. id, n. 4..

Quel che può dirsi è che se $r_1, r_2 \dots r_t$ sono gli esponenti *distinti* a cui appartengono le singole radici ε_j, il numero n' è precisamente il minimo multiplo comune di $r_1, r_2 \dots r_t$.

4. Quando le equazioni di γ hanno la forma (5), cioè le equazioni di T hanno la forma

$$u_j' = \varepsilon_j u_j + c_j \qquad (j = 1 \dots p),$$

la (3) diventa

$$(6) \qquad T^m(u_j) = \varepsilon_j^m u_j + (\varepsilon_j^{m-1} + \varepsilon_j^{m-2} + \dots + \varepsilon_j + 1) c_j \quad (j = 1 \dots p).$$

Diciamo ϱ_j l'esponente cui appartiene ε_j, per modo che ϱ_j sarà uno dei numeri $r_1, r_2 \dots r_t$.

Se è $\varrho_j = 1$ cioè $\varepsilon_j = 1$, la (6) diviene

$$T^m(u_j) = u_j + mc_j.$$

Se è $\varrho_j \neq 1$ cioè $\varepsilon_j \neq 1$, essendo ε_j radice dell'equazione

$$x^{\varrho_j} - 1 = 0$$

ed essendo identicamente

$$\frac{\varepsilon_j^m - 1}{\varepsilon_j - 1} = \varepsilon_j^{m-1} + \varepsilon_j^{m-2} + \dots + \varepsilon_j + 1$$

per m multiplo di ϱ_j sarà simultaneamente

$$\varepsilon_j^m = 1 \quad \text{ed} \quad \varepsilon_j^{m-1} + \varepsilon_j^{m-2} + \dots + \varepsilon_j + 1 = 0$$

e quindi per m multiplo di ϱ_j *risulterà*

$$T^m(u_j) = u_j.$$

Adesso distinguiamo tre casi.

1° Caso. *Nessuna delle radici ε_j è uguale all'unità.*

Allora essendo n' il m. c. m. dei numeri $r_1, r_2 \dots r_t$ sarà per $j = 1, 2 \dots p$

$$T^{n'}(u_i) = u_i$$

e quindi il periodo di T è un divisore di n'. Ma abbiamo già osservato più sopra che n' è un divisore del periodo n di T, quindi in tal caso si ha $n = n'$. Notisi anche che in tal caso T risulta periodica qualunque siano nelle sue equazioni i valori delle costanti additive c_j, e quindi:

Nel caso attuale sono periodiche, e con lo stesso periodo, tutte le trasformazioni della schiera continua ∞^p di trasformazioni birazionali di V_p in sè cui appartiene T.

2° Caso. *Qualcuna delle radici ε_j sia eguale all'unità e qualcuna no.*

Sia per es. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \cdots = \varepsilon_h = 1$ e le $\varepsilon_{h+1}, \varepsilon_{h+2} \ldots \varepsilon_p$ siano tutte diverse da uno. Allora se m è multiplo di n' sarà

$$T^m(u_j) = u_j$$

per i valori di j scelti nella serie

$$h+1\ ,\ h+2 \ldots p\ ;$$

mentre per i valori di j scelti nella serie

$$1\ ,\ 2 \ldots h$$

sarà qualunque sia m

$$T^m(u_j) = u_j + mc_j\ .$$

Siccome n è appunto un multiplo di n' e T^n deve essere l'identità, si conclude che il sistema dei numeri $(nc_1\ ,\ nc_2 \ldots nc_p\ ,\ 0 \ldots 0)$ deve essere un sistema di periodi simultanei delle variabili u_j.

Di qua si trae che questa volta nelle equazioni di T le costanti additive $c_{h+1}\ ,\ c_{h+2} \ldots c_p$ sono delle costanti qualunque, mentre le costanti $c_1\ ,\ c_2 \ldots c_h$ debbono essere tali che $(nc_1\ ,\ nc_2 \ldots nc_p\ ,\ 0\ ,\ 0 \ldots 0)$ risulti un sistema di periodi simultanei delle variabili u_j, senza che risulti tale il sistema dei numeri $(rc_1\ ,\ rc_2 \ldots rc_p\ ,\ 0\ ,\ 0 \ldots 0)$ con r intero positivo multiplo di n' e minore di n.

3° Caso. *Tutte le radici ε_j siano uguali all'unità.*

Allora un ragionamento analogo a quello fatto or ora mostra che nelle equazioni di T le costanti $c_1\ ,\ c_2 \ldots c_p$ debbono essere tali che $(nc_1\ ,\ nc_2 \ldots nc_p)$ risulti un sistema di periodi simultanei per le variabili u_j senza che risulti tale $(rc_1\ ,\ rc_2\ ,\ \ldots\ ,\ rc_p)$ con r intero positivo minore di n. D'altro canto in tal caso le equazioni di T diventano

$$u'_j = u_j + c_j \qquad (j = 1 \ldots p)$$

e quindi in tal caso T è una trasformazione di 2ª specie.

Riassumendo abbiamo il seguente teorema fondamentale:

Le trasformazioni birazionali periodiche di una varietà abeliana in se stessa, se p è la dimensione della varietà, si distribuiscono in schiere continue di dimensione $\leq p$, a meno che non siano trasformazioni di 2ª specie.

Notisi che *il 2° caso, considerato più sopra, non può presentarsi se la matrice cui appartiene V_p non ammette assi.*

E infatti corrispondentemente alle h radici $\varepsilon_1\ ,\ \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_h$ eguali ad 1, la equazione caratteristica della sostituzione riemanniana di V_p legata a T possiede una radice eguale ad 1 e multipla secondo $2h$ $(< 2p)$, cui corrisponde, per l'omografia riemanniana collegata alla sostituzione, uno spazio razionale di punti uniti della dimensione $2h - 1$.

E questo spazio è un asse della matrice cui appartiene V_p.

Chimica. — *Sulle reazioni cromatiche del molibdeno e del tungsteno* (1). Nota I di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

Col progredire della Chimica le reazioni cromatiche, utili segni diagnostici dell'analisi qualitativa, vanno perdendo il loro carattere empirico perchè i composti che in esse prendono origine vengono via via determinati ed isolati. Specialissimo interesse hanno le ricerche sulle reazioni cromatiche, dal punto di vista della costituzione dei composti inorganici. Un mutamento di colore può essere indizio di cambiamento di valenza, o di idratazione, ma più spesso rivela la formazione di un composto complesso.

Il molibdeno e il tungsteno sono fra gli elementi che dànno più numerose e più vistose reazioni cromatiche. Intorno ad alcune di queste reazioni, il cui meccanismo chimico non era stato ancora completamente chiarito, io ho intrapreso una serie di ricerche delle quali comunico in questa Nota i primi risultati.

Reazione di Braun.

Se una soluzione contenente un molibdato e un solfocianuro, acidificata con acido solforico o cloridrico, viene scaldata all'ebullizione oppure addizionata a freddo con zinco, stagno o un riducente qualsiasi, assume successivamente varî colori molto intensi: aranciato, rosso-sangue, violetto.

Questa reazione descritta per la prima volta dal Braun (2) nel 1863, venne studiata da J. Sand (3) e da A. Rosenheim (4). Facendo agire la piridina in varie condizioni sopra i liquidi rossi e violetti, essi ottennero i seguenti composti del molibdeno pentavalente:

(I) $\overset{v}{Mo}O(SCN)_3 . 2PyHSCN . H_2O$

(II) $\overset{v}{Mo}(OH)_2(SCN)_3 . Py_2$.

Il composto (I) è evidentemente un sale di molibdenile analogo al fluoruro doppio $\overset{v}{Mo}OFl_3 . 2KFl . H_2O$ del Mauro (5), e ai cloruri doppi $MoOCl_3 . 2RCl$ di P. Klason (6), e del Nordenskjöld (7).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Ferrara.
(2) Zeitschr. Analyt. Chem. 2_{36}.
(3) Berichte d. Chem. Gesell. 38_{2384} (1905); 39_{1761} (1906).
(4) Zeitschr. Anorg. Chem. 49_{148} (1906).
(5) Gazz. Chim. Ital. 19_{179} (1889).
(6) Berichte d. Chem. Gesell. 34_{148} (1901).
(7) Id. id. 34_{1879} (1901).

La formula attribuita dal Sand e dal Rosenheim al composto (II) sembra indicare un prodotto di addizione nel quale la piridina sia legata al molibdeno per valenza secondaria. In realtà ciò non sta in accordo colle condizioni di preparazione di questo composto, che si ha dai liquidi rossi per aggiunta di piridina *fino a reazione debolmente acida.* e anche per azione del solfocianuro di ammonio sul composto $\overset{\vee}{Mo}OCl_3.2PyHCl$ che in soluzione si idrolizza, e quindi *dà reazione acida.* È più naturale ammettere che in tali condizioni la piridina si leghi con l'acido solfocianico, e siccome in una Nota (1) precedente io ho mostrato che, oltre ai sali di molibdenile contenenti il gruppo $\overset{\vee}{Mo}O$-, possono esistere sali contenenti il gruppo $\overset{\vee}{Mo}O_2$- che ho chiamato *molibdile*, il composto (II) può essere interpretato come un sale di molibdile, avente la formula

$$\overset{\vee}{Mo}O_2SCN.2PyHSCN.$$

Questa formula non soltanto spiega la formazione del composto nelle condizioni suddette, ma spiega anche il fatto che il composto (II) per azione dell'acido solfocianico si trasforma nel composto (I).

Le ricerche di Sand e di Rosenheim avevano sopratutto lo scopo di determinare la forma di combinazione che il molibdeno possiede nei composti colorati cui è dovuta la reazione di Braun. Io ho ripreso in esame questa reazione con l'intento di ricercare se alle diverse colorazioni corrispondessero altrettanti tipi diversi di composti, e se eventualmente si potesse isolare qualche termine intermedio tra i composti di tipo molibdenilico e quelli di tipo molibdilico.

Facendo avvenire la reazione di Braun nel modo ordinario, cioè riducendo l'acido molibdico in presenza di acido solfocianico, non si poteva escludere la possibilità che alcune delle colorazioni non fossero dovute a composti contenenti ad un tempo il molibdeno esavalente e quello pentavalente. Per semplificare le cose io ho preso come punto di partenza un composto nel quale tutto il molibdeno era già pentavalente, il cloruro doppio di molibdenile e ammonio $MoOCl_3.2NH_4Cl$, e l'ho fatto reagire, in soluzione acida per acido cloridrico, con un grandissimo eccesso di solfocianuro di ammonio. Il liquido rosso-aranciato così ottenuto diventa rosso-sangue, poi violetto per diluizione o per riscaldamento: continuando l'aggiunta di acqua il violetto si attenua, e viene sostituito dal giallo aranciato che poi passa al giallo: infine, il liquido si scolora.

Le diverse colorazioni si producono dunque in conseguenza dell'idrolisi. È ovvio quindi pensare che il succedersi di colori corrisponda a un succedersi di composti in soluzione, e che nei liquidi rossi siano contenuti composti più ricchi in SCN di quelli contenuti nei liquidi violetti e gialli.

(1) Rendiconti Accad. Lincei, XXV (1° sem.), 775 (1916).

Dal liquido rosso aranciato preparato come fu detto sopra, si ottenne, per aggiunta di solfocianuro di piridina, il composto $MoO(SCN)_3 . 2PyHSCN . H_2O$ già descritto dal Rosenheim.

Per isolare i composti ottenuti nei liquidi rosso-sangue, violetto e aranciato, ho trovato conveniente di sostituire alla piridina, l'esametilentetrammina, che in generale forma con gli acidi complessi sali poco solubili. L'aggiunta di un sale di esametilentetrammina ai liquidi suddetti determina la formazione di precipitati cristallini rosso-bruni, neri, nero-verdi, violetti, giallo-bruni, giallo-aranciati, che all'analisi risultarono miscele di varî composti. Soltanto dopo di aver analizzato una cinquantina di detti prodotti, si trovarono le condizioni sperimentali nelle quali è possibile di ottenere allo stato di sufficiente purezza i seguenti composti:

(III) $\overset{v}{Mo}(OH)_2(SCN)_3 . C_6N_4H_{12} . HSCN . 2H_2O$ (cristalli neri)

(IV) $\overset{v}{Mo}(OH)_3(SCN)_2 . C_6N_4H_{12} . HSCN . 2H_2O$ (cristalli nero-verdi)

(V) $\overset{v}{Mo}O(OH)_2SCN . C_6N_4H_{12} . HSCN$ (prismi giallo-aranciati).

Non si esclude, anzi è probabile, che nelle soluzioni colorate esistano anche altri tipi di composti.

I composti (III) e (IV) sono solubili in alcool con colorazione violetta. Le loro soluzioni alcooliche diluite con acqua e scaldate diventano giallo-aranciate e depositano per raffreddamento il composto (V). D'altra parte quest'ultimo, trattato con acido solfocianico, dà una soluzione violetta.

Queste reazioni e le formule dei composti provano all'evidenza che essi si sono originati per idrolisi.

Quanto alla loro costituzione, se al composto di Rosenheim

$$\overset{v}{Mo}O(SCN)_3 . 2PyHSCN . H_2O$$

si attribuisce, in base all'analogia ch'esso presenta coi fluosali e coi clorosali molibdenilici, la formula di costituzione

$$\left[\overset{v}{Mo}\overset{O}{(SCN)_5}\right] H_2 Py_2 . H_2O$$

i composti con l'esametilentetrammina possono essere rappresentati dalle formule:

(III) $$\left[\overset{v}{Mo}\overset{(OH)_2}{(SCN)_4}\right] H . C_6 N_4 H_{12} + 2H_2O ;$$

(IV) $$\left[\overset{v}{Mo}\overset{(OH)_3}{(SCN)_3}\right] H . C_6 N_4 H_{12} + 2H_2O ;$$

(V) $$\left[\begin{matrix} \overset{v}{Mo}\overset{O}{(OH)_2} \\ (SCN)_2 \end{matrix}\right] H . C_6 N_4 H_{12} .$$

Dal punto di vista della conoscenza dei composti del molibdeno pentavalente, ha speciale interesse il composto (IV) perchè appartiene ad un tipo del tutto nuovo che segna il passaggio fra i tipi molibdenilici

$$\left[Mo^{v}O X_5\right]R_2 \quad e \quad \left[Mo^{v}(OH)_2 X_4\right]R,$$

ai quali appartengono quasi tutti gli alogenosali del molibdeno pentavalente, e i tipi molibdilici

$$\left[Mo^{v}(OH)_4 X_2\right]R \quad e \quad \left[Mo^{v}O_2 X_3\right]R_2$$

ai quali appartengono i formiati e gli ossalati complessi da me descritti in una Nota precedente (1).

Parte sperimentale.

(Analisi di Gabriella Galloni, studente di Chimica).

$$Mo^{v}(OH)_2(SCN)_3 . C_6N_4H_{12} . HSCN . 2H_2O .$$

20 gr. di solfocianuro ammonico e 2 gr. di cloruro di molibdenile e ammonio vengono sciolti a caldo in 20 cc. di acqua; poi si aggiungono 70 cc. di una soluzione al 2 % di $C_6N_4H_{12} . HSCN$. Si formano tosto bei cristalli neri prismatici che vengono separati rapidamente dal liquido e lavati alla pompa con poco alcool.

In questo composto e nei seguenti il radicale SCN venne dosato volumetricamente con soluzione N/20 di nitrato d'argento, previa eliminazione del molibdeno pentavalente mediante ammoniaca. L'azoto dell'esametilentetrammina venne determinato secondo Kjeldhal dopo di aver eliminato l'acido solfocianico con solfato di argento. Le percentuali di azoto risultarono notevolmente superiori al calcolato; ciò è giustificato dal fatto che il composto si forma in presenza di un grande eccesso di sali ammonici:

	Trovato %			Calcolato %
Mo	17,85	16,91	18.29	17,81
S	24,02	23,74		23,80
N (ammoniacale)	11.20	10.97	11.10	10,40

$$Mo^{v}(OH)_3(SCN)_2 . C_6N_4H_{12} . HSCN . 2H_2O .$$

In 150 cc. di acqua si sciolgono a freddo gr. 10 di solfocianuro di ammonio e gr. 2 di cloruro di molibdenile e ammonio; poi al liquido colorato intensamente in violetto si aggiunge la soluzione di gr. 2 di $C_6N_4H_{12} . HSCN$

(1) Loc. cit.

in 10 cc. di acqua. Dopo alcuni minuti si forma un precipitato cristallino che in massa appare nero-verde, mentre triturato dà una polvere violetta. In alcool si scioglie con colorazione violetta.

	Trovato %		Calcolato %
Mo	19,39	19,69	19,28
S	19,39	19,74	19,32
N (ammoniacale)	11,38	11,69	11,25

$$MoO(OH)_2SCN \cdot C_6N_4H_{12} \cdot HSCN.$$

Dalle acque madri dei due composti precedenti, diluite fino a quasi scomparsa del colore violetto, si separa per aggiunta di un sale di $C_6N_4H_{12}$ una bella sostanza giallo-aranciata, cristallizzata in prismi. La stessa sostanza può essere anche ottenuta aggiungendo alla soluzione di gr. 10 di NH_4SCN e di gr. 2 di cloruro di molibdenile e ammonio in 100 cc. di acqua, la soluzione di gr. 10 di $C_6N_4H_{12} \cdot HSCN$ in 300 cc. di acqua:

	Trovato %	Calcolato %
Mo	23,55	23,82
S	15,84	15,92
N (ammoniacale)	13,79	13,90

Chimica. — *Sui seleniuri di Tallio* (1). Nota di Luigi Rolla, presentata dal Corrisp. G. Pellizzari.

I risultati contraddittorî ottenuti dai differenti sperimentatori nell'analisi termica del sistema Tl — Se, fanno supporre che i fenomeni termici secondarî che vi accompagnano il passaggio dallo stato liquido a quello solido, nelle condizioni usuali dell'esperienza, siano così cospicui da trarre in errore. Del resto anche lo studio dei sistemi Tl — S: Pb — S è irto di difficoltà che dànno luogo a molte incertezze.

Così, Pélabon, studiando appunto la curva di liquido del sistema Tl — S, stabilì che il composto Tl_2S (p. f. 448°) col Tallio libero non si mescola, ma si hanno due strati; l'uno di Tallio puro e l'altro di solfuro che cristallizzano indipendentemente. Con un tenore più alto di solfo, la curva di liquido precipita rapidamente: poi aumentando sempre la percentuale di solfo, dalla concentrazione corrispondente a un composto Tl_2S_5 (p. f. 125°), si avrebbe ancora un tratto rettilineo e dunque due strati.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale dell'Università di Genova, e in quello di Metallografia del R. Politecnico di Torino.

Nel caso del piombo pare accertato che fra il solfuro PbS e il piombo puro non esistano altri composti, ma la curva di liquido mostra un tratto orizzontale, sebbene non molto lungo. Il solfuro di piombo non è dunque miscibile col piombo. D'altra parte l'esistenza di composti più ricchi di solfo pare debba ammettersi (1).

Col selenio, il piombo forma un solo composto PbSe. Questo si mescola allo stato liquido solo parzialmente col selenio: aggiungendo infatti del selenio al seleniuro, il punto di fusione della lega viene fortemente abbassato, finchè in corrispondenza del 46,2 % di selenio raggiunge la temperatura di 673° che rimane costante per ulteriore aggiunta di selenio. Dei due strati che si formano il più basso è costituito dalla lega al 42,6 % di selenio e il superiore da selenio puro. Dunque la composizione dello strato più pesante è molto vicina a quella corrispondente a un composto di formula $PbSe_2$. Senonchè, micrograficamente e con altre prove, Pélabon ha dimostrato trattarsi di una miscela di PbSe e di Se.

Il sistema Tallio e selenio presenta delle analogie notevoli col precedente. In uno studio, invero un po' sommario, del diagramma di stato di questo sistema, Pélabon aveva trovato che, partendo dal Tallio, la curva di liquido si riduce dapprima a una retta parallela all'asse delle concentrazioni e si ha la formazione di due strati di cui il più leggero è il seleniuro di Tl_2Se e il più pesante è costituito da Tallio puro. Aggiungendo ancora del selenio alla miscela che ne contiene il 16,22 % (percentuale corrispondente a Tl_2Se) la curva di liquido scende, raggiunge un punto eutettico e poi risale a un massimo che corrisponde al composto TlSe. Questo sarebbe il secondo composto del Tallio col selenio la cui esistenza è fuori di discussione. Prima che i metodi dell'analisi termica permettessero di svelarne la composizione, si conosceva solo il composto TlSe che Carstajen descrive come una lega facilmente fusibile, fragile, di aspetto molto simile al selenio, e Fabre ne aveva determinato il calore di formazione.

Senonchè Pélabon, continuando ad arricchire la miscela di selenio, osservò che la curva di liquido scende ancora rapidamente e credette di poter arrivare a stabilire l'esistenza di un composto Tl_2Se_5 che fonde a 195°. E questa temperatura di fusione si mantiene costante per tutti i miscugli più ricchi di selenio e si formano due strati.

Murakami (2) trova tre composti: Tl_2Se, TlSe, Tl_2Se_3. Quest'ultimo si decomporrebbe al disotto del suo punto di fusione (265°) e subirebbe trasformazione a 165°. Nel diagramma di questo autore esistono due lacune di miscibilità allo stato liquido, che si estendono dal 4 % al 14,5 % di selenio e da 55 % a 97,5 % di selenio.

(1) Guertler, Lehrbuch der Metallographie. Vol. I, 993.
(2) Mem. Coll. Sc. Kyoto (1915), I, 153.

Io ho provato a fondere del selenio a cui avevo aggiunto quantità crescenti di Tallio, e a far raffreddare le leghe così ottenute in crogioli di porcellana in atmosfera di idrogeno, talvolta lentamente nelle stesse forme in cui la fusione era avvenuta, talvolta bruscamente. Ebbi dei risultati discordanti; cosicchè io credo ci sia ragione di ritenere che una reazione fra il selenio ed il seleniuro di Tallio, Tl Se, non possa essere dimostrata con l'analisi termica.

L'esistenza di un composto oltre ai Tl Se, Tl_2Se molto dissociato allo stato fuso e solo parzialmente miscibile col selenio potrebbe spiegare la discordanza fra i risultati di Pélabon e di Murakami, perchè infatti le variazioni di temperatura sarebbero, in quella zona del diagramma, assai piccole e complicate da fenomeni secondarî in modo da ingenerare dubbio sulla composizione del composto stesso. Questo è un esempio tipico di quelle reazioni per le quali, sia per la loro lentezza, sia per l'esiguità dello scambio di calore, il metodo termico può non essere sufficiente: perciò ho cercato di applicarne uno più sensibile alle variazioni di struttura. E mi parve che il più indicato fosse quello della misura della variazione della tensione di soluzione al variare della composizione della lega.

I fenomeni di passività si presentano cospicui nel caso in questione e, d'altra parte, prolungando per un tempo sufficente l'esperienza, non è difficile raggiungere il regime di equilibrio fra elettrodo e elettrolito.

Basta misurare, seguendo l'esempio di Puschin (1), la forza elettromotrice delle pile

$$\text{Amalgama di Tl} \mid \text{Tl}NO_3\,{}^{n}/_{10} \mid Tl_xSe_y$$

facendo variare x, y dentro i limiti voluti, per poter apprezzare l'andamento della tensione di soluzione della lega per rapporto alla soluzione normale di nitrato di Tallio. Quando non si formino composti definiti, non si notano discontinuità e anzi la forza elettromotrice si mantiene costante.

L'amalgama di Tallio non deve contenere alcun composto di Tallio col mercurio.

Ora il diagramma di fusione delle amalgame di Tallio tra due punti eutettici ha un massimo che corrisponde al 33,33 % (in atomi) di Tallio, ossia al composto $TlHg_2$ che fonde senza decomporsi. Un'amalgama al 42 % di Tallio è fluida a temperatura ordinaria ed elettrochimicamente si comporta come si richiede per il metodo di ricerca che si vuole applicare al nostro caso.

Così infatti la forza elettromotrice della pila

$$\text{Amalgama di Tallio} \mid \text{Tl}NO_3\,{}^{n}/_{10} \mid \text{Elettrodo normale}$$

(1) Z. Anorg. Ch., 56, 1.

è, a 25°, 0.667 volt e si annulla nella pila

$$\text{Amalgama di Tallio} \mid Tl^{n}/_{10}NO_3 \mid Tl.$$

Per le misure, le leghe vennero fuse in provette tutte eguali in un fornetto elettrico a resistenza e furono raffreddate, in una prima serie di esperienze, lentamente. In un'altra serie di esperienze, il raffreddamento fu brusco, ma i risultati non differirono sostanzialmente dai primi. Il selenio ed il Tallio furono forniti dalla ditta Erba di Milano ad uno stato di purezza sufficente controllato con l'analisi e con la determinazione del punto di fusione.

Le leghe liquefatte si versavano in un blocchetto di sostanza argillosa compressa nella quale erano stati fatti dei fori cilindrici con una bacchetta di vetro. In questo modo potevano essere introdotte nel forno e raffreddate come si desiderava meglio. Se ne ottenevano delle asticine che potevano essere usate senz'altro come elettrodi negli ordinarî vasetti per la determinazione dellè forze elettromotrici delle pile di concentrazione tipo Ostwald.

Le concentrazioni studiate con maggior cura furono quelle comprese tra il 70 % e il 50 % di Tallio. L'esperienza durava finchè non si aveva la costanza della forza elettromotrice. Talvolta, in pochi minuti, fu raggiunta e talvolta occorsero perfino dodici ore. Le misure furono fatte col metodo di compensazione usando una pila Clark e un galvanometro ($1° = 0.0001$ volts; $R = 161\ \Omega$).

Si ebbero i seguenti risultati:

Tl %	F. E. M. (millivolt)
0	0,614
5	0,614
21	0.571
28	0.574
31	0,575
36	0,570
44	0,571
47	0.578
48	0.576
50	0,565
51	0.574
54	0,570
56	0.576
62	0,573
69	0,571
84	0,494
88	0.495
100	0

La velocità del raffreddamento non influisce sensibilmente sul valore della forza elettromotrice delle pile considerate. I risultati di queste misure, vengono a dimostrare che l'esistenza del terzo seleniuro di Tallio sulla cui formula sono discordi Pélabon e Murakami è da escludersi e, d'altra parte, questa conclusione non è priva d'interesse perchè il metodo termico, da solo, può trarre in errore quando, per la natura stessa dei corpi che vengono fusi, si verificano dei fenomeni termici della cui grandezza, per mancanza di dati sperimentali, non si può avere una idea esatta.

Paleontologia. — *Sopra due alghe calcaree di specie viventi, nel Post-pliocene inferiore di Livorno.* Nota di Caterina Samsonoff Aruffo, presentata dal Socio C. De Stefani.

Le alghe, studiate in questa Nota provengono dal pozzo dei Pagliai negli stabilimenti della Salute in Livorno con molti altri fossili in parte di specie estinte (1). Nelle collezioni del R. Istituto di Geologia di Firenze se ne trovano tre esemplari.

La conformazione esterna delle nostre alghe è molto variabile: in uno dei tre pezzi essa si presenta sotto forma di piccole croste, più o meno sottili, anastomizzate fra loro senza ordine; fra le croste si trovano dei vani sia vuoti, sia riempiti di un impasto di sabbia, minuti ciottoli e conchiglie.

L'altro esemplare rappresenta un groviglio di rami intrecciati ed anastomizzati tra loro, in molti punti ricoperti e cementati da *una crosta* grigio-giallognola che alle volte sul margine è delimitata molto bene. Sulla superficie di frattura i rami si presentano generalmente pieni, muniti di midollo, formati di un tessuto compatto a zone gialle e nerastre, ben marcate. I concettacoli sono molto visibili, numerosi, disposti in diverse serie concentriche sovrapposte, ovali o tondeggianti. Qualche volta però i rami sono formati nell'interno da un tubo di serpula o sono addirittura *vuoti*. Io suppongo dunque che accanto ai rami *veri* vi sono altri *simulati*, dovuti al fatto che la nostra alga ha formato delle *croste* ed ha rinchiuso entro tubi calcarei delle serpule e dei rami di altre alghe, coralline, cistosire ecc., che furono poi distrutte. I rami variano nello spessore da 2 a 4 mm, circa; essi sono talvolta assottigliati, talvolta rigonfiati verso l'apice, ma sempre arrotondati.

Il terzo esemplare da me studiato è molto interessante: la nostra alga si è sviluppata intorno ad un ramo di *Cladocora coespitosa* (?). Il tallo

(1) C. De Stefani, *I terreni e le acque cloro-sodiche della Salute in Livorno* (Atti Soc. Tosc di Sc. nat., Pisa 1907), p. 13, 19.

crostoso dell'alga forma un astuccio fortemente aderente intorno al corallo e sviluppa sulla sua superficie numerose ramificazioni brevissime che si rigonfiano fortemente verso l'apice a forma di capocchie. La base delle ramificazioni è assottigliata in modo che sembrano quasi pedunculate; le capocchie terminali dilatate vengono a contatto e spesso si saldano fra loro. Le ramificazioni in genere non si dividono; la loro superficie è ruvida, irregolare, cosparsa di concettacoli, che si presentano sotto forma di piccole cavità rotonde. Gli interstizi fra i rami tubercolati sono riempiti di sabbia, ciottolini, tubi di serpule, briozoi ecc. Le dimensioni dei tubercoli variano da 3 a 5,5 mm.

All'esame microscopico il tallo si mostra formato da croste più o meno spesse, sovrapposte, che lasciano sovente fra loro delle cavità. La struttura del tallo è molto irregolare; però si può sempre distinguere due specie di tessuti l'*ipotallo* ed il *peritallo*. L ipotallo è formato di file cellulari oblique che si incurvano per formare il peritallo; il passaggio fra i due tessuti è ben evidente ma non troppo brusco. La sovrapposizione dell'ipotallo al peritallo è frequente.

Considerando il cattivo stato di conservazione del fossile e l'irregolarità di struttura del tallo non ho potuto misurare le dimensioni delle cellule. Le cellule dell'ipotallo sono piccole, a pareti molto spesse, con il lume delle cellule di forma ovale. In sez. trasv. le pareti ispessite hanno l'aspetto di una rete, nelle maglie della quale lumeggiano le cavità rotonde delle cellule. Considerando lo spessore delle pareti e la piccolezza dei lumi cellulari è probabile che nel tessuto decalcificato le serie cellulari appaiano libere, cioè separate fra loro. Le file dell'ipotallo sono poco numerose e dal principio quasi orizzontali, poi s'inarcano per formare il peritallo. L'ipotallo forma generalmente una striscia sottile di tessuto; però il suo spessore può variare entro certi limiti. Il peritallo è formato da zone alternativamente più scure e più chiare. Questa zonatura è generalmente ben evidente; le zone sono concentriche, abbastanza regolari (soprattutto nei rami); sono più larghe nel mezzo e vanno assottigliandosi lateralmente. Le cellule sono piccolissime, quadrate, con le pareti enormemente ispessite ed il lume cellulare molto ridotto. Mi pare che le cellule del peritallo siano due volte più piccole di quelle dell'ipotallo; però non posso asserirlo con sicurezza, considerando la difficoltà di osservazione.

Nelle preparazioni da me studiate ho trovato diversi concettacoli (specialmente nella porzione ramosa) affondati nel tallo, ovali o tondeggianti, piuttosto piccoli. Il diametro verticale è sempre superiore alla metà di quello trasversale. Il pavimento dei concettacoli è concavo o pianeggiante, le pareti laterali sono arrotondate, il tetto è molto sottile e leggermente concavo. Il carattere più interessante presentato dai concettacoli della nostra specie è lo spazio triangolare vuoto — a forma di cono — che sovrasta il tetto.

Le pareti di questo cono sono formate di file cellulari incurvate verso l'apice del triangolo; si forma così una specie di canale che potrebbe trarre in inganno e fare supporre che la nostra pianta appartenga al gen. *Lithophyllum*. Però la presenza del tetto continuo per quanto sottile — munito di qualche sottile canalicolo — non lascia dubbio nel riportare la nostra alga al gen. *Lithothamnium*. L'affondamento del concettacolo è avvenuto perchè esso è stato sopraffatto e affondato dal tessuto circostante; le file cellulari, che circondavano il concettacolo, hanno continuato a crescere incurvandosi verso il tetto e lasciando fra loro uno spazio coniforme. L'andamento di queste file cellulari può essere benissimo seguito sul preparato; oltreciò si vede che il tessuto che forma il cono appartiene ad una zona di accrescimento, successivo a quello che ha formato il concettacolo. Qualche volta il cono resta aperto ed un canale a forma di triangolo attraversa tutta la zona d'accrescimento che sovrasta il concettacolo. Riassumendo, i concettacoli sono piuttosto piccoli, ovali o tondeggianti, spesso disposti regolarmente gli uni sopra gli altri in piani sovrapposti, affondati nel tallo, il tetto è sottile e sormontato da un ampio canale coniforme, triangolare in sezione longitudinale

Nel tessuto della nostra alga è incluso il tallo di un'altra alga ad elementi molto più grandi. Questa presenta numerosi concettacoli molto ampi, ovali, con pavimento piano e tetto concavo; in alcuni si vede anche un brevissimo canale dilatato all'apice a guisa di bottone. Le cellule sono due volte più alte che larghe. Il nostro preparato somiglia assai alla figura che dà il Foslie nel suo lavoro [1] del *Lithophyllum papillosum* (Zan.) Foslie f. *Cystosirae* (Hauck) Foslie, e perciò riporto senz'altro la nostra alga inclusa a questa specie. Il *L. papillosum* (Zan.) Foslie f. *Cystosirae* (Hauck) Foslie, è conosciuta nell'Adriatico dove cresce sopra ciottoli, conglomerati di serpule, rami di *Cystosira*, formando delle sottili croste munite di papille in cui stanno i concettacoli; non che nel Mediterraneo. Fu trovato dal Foslie nella collezione del Siboga sopra un ramo di *Archaeolithothamnium*.

Rispetto poi all'alga includente il *L. papillosum* (Zan.) Foslie f. *Cystosirae* (Hauck) Foslie nei suoi tessuti — la conformazione dei concettacoli muniti di tetto perforato da sottili canalicoli, e la struttura dell'ipotallo ci permettono di riportarla al gen. *Lithothamnium*. Nella nostra specie il tallo è in parte crostoso ed in parte ramoso. L'ipotallo è normalmente sviluppato, il peritallo è compatto: essa appartiene alla seconda sezione di questo genere.

Passando in rivista la specie di questo gruppo vediamo che la nostra alga può essere riportata al *Lithothamnium polymorphum* Linné (vedi

(1) Foslie, *The Corallinaceae of the Siboga-Expedition* (1904), pag. 63.

anche Lemoine [1] 1911, descrizione e tavola V fig. 2). Infatti la variabilità nella forma esterna, la presenza di brevi ramificazioni tubercolari rigonfiate all'apice (vedi Foslie [2], pag. 116, 1895 e 1905), l'alternanza dell'ipotallo al peritallo, la piccolezza e la forma delle cellule, la conformazione dei concettacoli, il modo di vegetazione della nostra specie confermano pienamente questa diagnosi. Foslie distingue diverse forme di questa specie: credo che la nostra possa essere riportata al *Lithothamnium polymorphum* (L) Aresch. f. *tubercolata* (Foslie). Il *Lithothamnium polymorphum* (L) Aresch. è stato trovato vivente da Foslie ed altri autori nel Nord Atlantico, nel Mediterraneo e nell'Adriatico.

Vulcanologia. — *L'aftitalite nelle fumarole dell'Etna* [3]. Nota di G. Ponte, presentata dal Corrisp. F. Millosevich.

Dopo il meraviglioso fenomeno della fontana di lava presentatosi sull'Etna nel giugno del 1917, il cratere di NE, cioè quello apertosi nel 1911 sul fianco del cono terminale, rimase in continua attività esplosiva, ma nel marzo del 1918 iniziò una nuova eruzione di lava in colata, la quale, con varie intermittenze, si protrasse fino al luglio.

Cessata la eruzione di lava rimasero ancora in attività i crateri esplosivi. Nel settembre fu possibile avvicinarsi alle bocche eruttive, quantunque il terreno circostante fosse ancora scottante. Una fumarola attirò, più delle altre, la mia attenzione per le sue abbondanti sublimazioni verdastre; essa aveva forma irregolare ed era larga circa un metro.

Nell'interno della fumarola si osservava una nebbiolina tenue, trasparente animata da lenti movimenti vorticosi ascendenti determinati, certo, dall'aria che, penetrando facilmente in quell'ambiente caldissimo, sollevava per convezione anche le esalazioni. La nebbiolina, appena fuori della fumarola, diveniva densa e biancastra ed aveva reazione fortemente acida.

Fissati sulla calce sodata gli acidi della fumarola, aspirati con un tubo di vetro, risultarono costituiti da acido solforico in prevalenza, da poca anidride carbonica e da tracce di anidride solforosa ed acido cloridrico. È chiaro quindi che la nebbiolina tenue dentro la fumarola e più densa fuori, nell'aria, era provocata dall'acido solforico che, per i fenomeni che

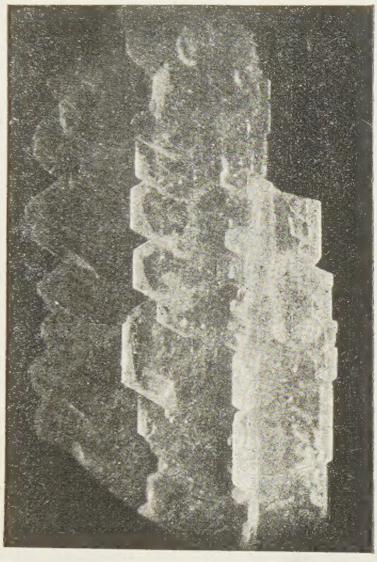
(1) Lemoine (Mme Paul), *Structure anatomique des Mélobésiées. Application à la Classification* (Monaco 1911).

(2) Foslie, *The Norwegian Forms of Lithothamnion* (Det Kongelige norske Videnskabers Selskabs Skrifter, 1895, Frondhjem); Foslie M., *Remarks on northern Lithothamnia* (Det Kongelige norske Videnskabers Selskabs Skrifter, 1905, Frondjem).

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia e Vulcanologia della Università di Catania.

accompagnano la sua affinità per l'acqua, agiva da eccitatore nella condensazione del vapor d'acqua contenuto nell'atmosfera. Un termometro di quarzo fissato ad una piccola fenditura comunicante con la fumarola segnò 397°.

I sali che tappezzavano le pareti interne della fumarola erano morbidi come lanuggine e cadevano molli a fiocchi nel tubo di vetro che, sostenuto da un filo di ferro, io vi avvicinavo per raccoglierli. Quando ritirai il tubo mi accorsi che il minerale, man mano andava raffreddandosi, diveniva consistente, fragile, e da verde si tramutò lentamente in azzurro grigiastro.



Fot. a luce incidente ing. 20 diam.

I sali raccolti e conservati in tubo chiuso hanno colore azzurro grigiastro; si presentano in scagliette che, viste anche a debole ingrandimento, risultano delle lamelle per lo più di forma esagonale spesso in associazioni disposte come un filare di embrici (vedi figura).

Le lamelle più sottili e più limpide osservate al microscopio e a luce convergente polarizzata presentano la figura d'interferenza caratteristica dei cristalli uniassici; la birifrazione è forte e di segno positivo. Facendo collimare il filo del reticolo del microscopio con i lati delle lamelle, gli angoli misurati sulla graduazione del piatto girevole risultarono costantemente di 60°. I dati dell'analisi ottica e cristallografica confermano quindi la forma cristallina esagonale del minerale.

Il minerale ridiscaldato a circa 400° ripiglia il colore verde smeraldo intenso che presentava nella fumarola.

Per l'analisi chimica furono scelte le scagliette più limpide e prive della parte amorfa che spesso le intorbida.

I risultati ridotti a 100 sono i seguenti:

$SO_3 = 51{,}97$, $Na_2O = 25{,}72$, $K_2O = 20{,}91$, $CuO = 1{,}40$, $H_2O =$ tracce

cioè: $Na_2SO_4 = 58{,}9$, $K_2SO_4 = 38{,}3$, $CuSO_4 = 2{,}8$.

La soluzione del sale in acqua è debolmente acida per la presenza di tracce di acido solforico libero, vi si riscontrano appena tracce di cloruri, e vi mancano sali di calcio e di ammonio.

Il solfato di rame che vi si trova sembra sia quello che determini nel minerale la colorazione verde a caldo ed azzurrina a freddo. Anche lo Scacchi (1) attribuì alla presenza del rame la colorazione cilestrina e verde dell'aftalosa del Vesuvio.

Tutti questi caratteri e proprietà riscontrate nel minerale in istudio non lasciano alcun dubbio nel riconoscere in esso l'aftitalite con tracce di idrociano.

Nessuna delle analisi riportate dallo Scacchi (2) nel suo classico lavoro sull'aftalosa del Vesuvio si avvicina, nella percentuale dei due sali di sodio e potassio, a questa dell'Etna; ma essendo le analisi dell'illustre mineralista napoletano oscillanti, per il solfato di potassio tra il 24 ed il 72 %, per il solfato di sodio tra il 75 ed il 27 %, l'aftitalite dell'Etna entra in questi limiti.

In quanto alla forma cristallina l'aftitalite in esame, come mostra la figura, ha delineamenti più netti di quella vesuviana.

Lasciando lentamente cristallizzare l'aftitalite dell'Etna disciolta in acqua si ottengono dei romboedri con le faccette di base; però questi cristallini, di un bel colore azzurro chiaro, non hanno facce perfettamente piane e divengono facilmente torbide per la perdita che subiscono nell'aria di un po' della loro acqua di cristallizzazione.

L'aftitalite non è un minerale raro fra i prodotti volatili del magma basaltico e la sua esistenza deve ammettersi anche nello Stromboli ed in altri vulcani, ove non vi è stata sinora occasione di riscontrarlo.

Non mancano descrizioni dell'aftitalite dell'Etna (3) nelle quali questo sale è stato descritto accanto ai cloruri ed ai carbonati alcalini; questo avvicinamento non si potrebbe spiegare se non ammettendo una ricristallizzazione in seguito all'azione delle acque atmosferiche dilavanti.

(1) A. Scacchi, *Note mineralogiche*, 1870, Atti R. Accad. Scienze Fisiche e Matematiche, vol. V, n. 3, pag. 23.

(2) A. Scacchi, *Contribuzioni mineralogiche* ecc., 1873. Atti R. Acc. Scienze Fisiche e Matematiche, vol. VI, n. 9, pp. 48-57.

(3) C. Maravigna, *Tavole sinottiche dei prodotti del cratere centrale dell'Etna* (tavola VI, n. 38), Parigi, 1838; S. Di Franco, *I minerali delle fumarole dell'eruzione etnea del 1910*. Atti Acc. Gioenia, ser. V, vol. IX.

Le ricerche sulle esalazioni vulcaniche ed in particolare sui fenomeni fumarolici rappresentano la parte più importante della vulcanologia, ma occorre che esse siano condotte sul terreno con quella pazienza ed assiduità che si tiene nei laboratorî scientifici. La scoperta di un minerale non prima riscontrato fra i prodotti dell'attività vulcanica ha limitata importanza mineralogica; ma essa diventa di alto interesse vulcanologico quando se ne possono seguire la genesi e tutti i fenomeni fisici e chimici che l'accompagnano. Pertanto è importante il fatto riscontrato che dalla fumarola ad aftitalite dell'Etna, ora descritta, esalava dell'acido solforico con tracce di acido cloridrico; ciò potrebbe indurre ad ammettere l'ipotesi che in una prima fase la fumarola abbia esalato cloruri alcalini ed in seguito, quando la temperatura si abbassò al di sotto di 500°, sia incominciata la produzione dell'acido solforico, che determinò la trasformazione dei cloruri in solfati con produzione di acido cloridrico.

Questa, ripeto, è una ipotesi che io avrei potuto sostenere se avessi avuto la fortuna di compiere in precedenza quelle ricerche che solo mi fu possibile di fare più tardi nella fumarola. Comunque credo che si possa ritenere che l'aftitalite in istudio sia di formazione epigenetica. L'ipotesi dello Scacchi che, cioè « *l'acido solforico riduca in solfati i cloruri di potassio e di sodio, che si trovano allo stato aeriforme* »(1), è la più attendibile, aggiungo però, a completamento di essa, che non potendo ammettere in una fumarola a cloruri alcalini la presenza dell'H_2SO_4, giacchè questo acido incomincia a formarsi sotto i 500°, cioè quando i cloruri non sono più allo stato volatile, sono indotto a pensare, finchè non si avranno prove contrarie, che correnti di cloruri alcalini volatili provenienti da fenditure, ove la lava è rovente, raggiungano la zona a temperatura più bassa ove si trova l'acido solforico, determinando la nota reazione.

(1) A. Scacchi, *Note mineralogiche*. Atti R. Acc. Scienze Fis. e Mat., vol. V, n. 3, pag. 36, 1870.

E. M.